

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004304915

WPI Acc No: 1985-131793/\*198522\*

XRAM Acc No: C85-057415

XRPX Acc No: N85-099091

**Magnetic developer - is made by mixing finely powdered titanium oxide  
mixed crystals with magnetic powder and binder**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60069660	A	19850420	JP 83178584	A	19830927	198522 B

Priority Applications (No Type Date): JP 83178584 A 19830927

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60069660	A	4		

Abstract (Basic): JP 60069660 A

The magnetic developer is obtd. by mixing the fine powder of the mixed crystal member of Ti6O11-Ti7O13, or TiO, into the toner composed of the binder and the magnetic powder.

In an embodiment Ti6O11-Ti7O13 mixed crystal or TiO fine powder is not added to the toner binder, but is externally added to the toner, and a suitable ratio of the fine powder is 0.1-10 wt.% to the toner.

USE/ADVANTAGE - The environmental stability of the developer is significantly improved, i.e. the unevenness of the image density is hardly found at low humidity, and Dmax is not lowered at the high humidity. The pressure fixing properties can be improved because the content of the magnetic powder can be reduced.

0/0

Title Terms: MAGNETIC; DEVELOP; MADE; MIX; FINE; POWDER; TITANIUM; OXIDE;  
MIX; CRYSTAL; MAGNETIC; POWDER; BIND

Derwent Class: G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Derwent Registry Numbers: 1966-U



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-69660

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月20日

G 03 G 9/08

1 0 1

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 磁性現像剤

⑮ 特 願 昭58-178584

⑯ 出 願 昭58(1983)9月27日

⑰ 発 明 者 長 谷 川 哲 男 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑱ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑲ 代 理 人 弁理士 谷 山 輝 雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

磁性現像剤

2. 特許請求の範囲

バインダー及び磁性粉よりなるトナーに、  
 $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$  の結晶体、 $TiO$  よりなるいずれかの微粉末を外部混合したことを特徴とする磁性現像剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真法或いは静電印刷法などに於いて、電氣的潜像または磁氣的潜像を現像するのに用いられる磁性トナーに関するものである。

従来、電子写真法としては米国特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、従来の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力或いは溶剤蒸気などによ

り定着し複写物を得るものである。

また、電氣的潜像をトナーを用いて可視化する方法も種々知られている。例えば米国特許第2874063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2618552号明細書に記載されているカスケード現像法及び同2221776号明細書に記載されている粉末雲法及びファープラシ現像法、液体現像法等多数の現像法が知られている。これらの現像法等に用いられるトナーとしては、従来、天然或いは合成樹脂中に染料、顔料を分散させた微粉末が使用されている。更に、第3物質を種々の目的で添加した現像微粉末を使用することも知られている。

現像されたトナー画像は、必要に応じて紙などの転写材に転写され定着される。

トナー画像の定着方法としては、トナーをヒーター或いは熱ローラー等により加熱溶融して支持体に融着固化させる方法、有機溶剤によりトナーのバインダー樹脂を軟化或いは溶解し支持体に溶解する方法、加圧によりトナーを支持体に定着す

る方法等が知られている。

トナーは夫々の定着法に適するように材料を選択され、特定の定着法に使用されるトナーは他の定着法に使用できないのが一般的である。特に、従来広く行なわれているヒーターによる熱融着定着法に用いるトナーを熱ローラー定着法、溶剤定着法、圧力定着法などに転用することはほとんど不可能である。従って、夫々の定着法に適したトナーが研究開発されている。

トナーを加圧により定着する方法は米国特許第3269626号明細書などに記載されており、省エネルギー、無公害、複写機の電圧を入れれば待時間なしで複写が行えること、コピーの焼け焦げの危険もないこと、高速度定着が可能なこと及び定着後戻が簡単であることなど利点が多い。

しかし、トナーの定着性、加圧ローラーへのオフセット現象など問題点もあり、加圧定着性の改善の為に種々の研究開発が行われている。例えば特公昭44-9880号公報には脂肪族成分と熱可塑性樹脂を含む圧力定着トナーが記載されており、

特開昭48-75032号などには核に軟質物質を含んだカプセル型の圧力定着トナーが記載されており、また特開昭48-75033号には粘り強い重合体と軟質重合体のブロック共重合体を用いた圧力定着トナーが記載されている。

しかし、製造が容易であり、加圧定着性能が充分であり、加圧ローラーへのオフセット現象を起こさず、繰り返し使用に対して現像性能、定着性能が安定しており、キャリアー、金属スリーブ、感光体表面への塵着を起こさず、保存中に凝集、ケーキ化しない保存安定性の良好である実用的な圧力定着トナーは得られていない。

更に最近では本出願人が提案した特開昭54-42141及び特開昭55-18656の如くトナー中に磁性微粒子を含有せしめてキャリアー粒子を用いない一成分系現像剤で静電潜像を現像する方法が行われているが、この場合にはトナー結着樹脂は磁性微粒子との分散性、密着性及びトナーの耐衝撃性、流動性などが要求される。また、この一成分系現像剤と現像スリーブローラーとの摩擦帯

電によって現像するときに、衝撃あるいは経時的な使用等により絶縁性物質が分離し、トリボ作用でスリーブローラーに付着して蓄積されて著しく耐久性に劣るなど、一成分現像剤も多くの問題点を残している。

本発明は以上の如き要望を有利に解消したものであり、本発明の特徴はバインダー及び磁性粉よりなるトナーに $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体、 $TiO$ よりなるいずれかの微粉末を外添混合したことを特徴とする磁性現像剤に関するものであり、特に前述の如き欠点を皆無にすることができ更に圧力定着性の向上、環境安定性の向上等に有効な磁性現像剤に関するものである。

圧力定着性の向上については磁性トナーは通常バインダーに磁性粉が含有されており、この磁性物の含有量が圧力定着性に大きく影響するものである。即ち磁性粉含有量が多いと、トリボが発生せず特開昭55-18656の如き現像方法では現像が不可能なり、また定着性が極めて不良であるために磁性粉含有量は最少必要量に抑えることは必

須である。しかし乍ら少量にすると画像に“濃度ムラ”が生じる結果となる。これは現像スリーブ上に形成するトナーの塗布膜厚が乱れるためである。

即ち磁性粉含有量が極めて少ないとスリーブには、極めてトリボの高いトナーが吸引されもはや磁場によるスリーブ上の搬送力が失われるためである。本発明はこのように磁性粉含有量が少ない場合でも（古い換えるならば圧力定着性が良好である）画像の濃度ムラを生じない効果をもたらすものとして、 $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体、 $TiO$ よりなるいずれかの微粉末を見い出したものである。

また同時に環境安定性の向上が挙げられる。前述の如きスリーブとの摩擦によるトナーは通常低湿度雰囲気ではトリボ量は高く高湿度雰囲気では低い。従って低湿度では画像濃度（ $D_{max}$ と略する）が高いがトリボが高いので画像の“濃度ムラ”が生じ、逆に高湿度雰囲気では $D_{max}$ の低下をもたらすものである。

本発明の磁性現像剤は、このような欠点を皆無

にすることができたものであり、即ち本発明に於て外添混合する $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体及び $TiO$ の微粉末はトリボコントロール剤として働きあらゆる雰囲気の中で安定化しているものと推察される。

従って外添混合する $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体及び $TiO$ の微粉末の効果として

1. 環境安定性が向上され、低湿による画像の“濃度ムラ”を生じない、且つ高湿においても $D_{max}$ の低下がない事が挙げられる。

2. 磁性粉の含有量を少なくできるため圧力定着性が向上する。

また本発明の特徴である磁性現像剤はトナーと $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体及び $TiO$ のいずれかの微粉末を外添混合するところにある。

$Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体、及び $TiO$ のいずれかの微粉末はトナー・バインダーの中に添加した(換言すると、内添する)場合本発明の特徴が充分に発揮できない。何故ならば外添混合は内添混合に比べ少量で充分な効果が発揮できるからであり内添

混合ではかえって圧力定着性の向上を阻害するものである。

$Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体及び $TiO$ いずれかの微粉末の外添比についてはトナー100重量部に対して0.1~10重量部が適当で好ましく更に0.3~5部が好ましい。0.1部以下では画像の“濃度ムラ”が発生し、10部以上では圧力定着性の向

上が阻害されるばかりではなく、高湿における $D_{max}$ 低下をもたらす傾向が強くなる。

次に本発明の磁性現像剤について説明する。バインダーとしては例えばワックス、脂肪酸塩、ポリエチレン、ポリプロピレン非酸化樹脂、アイオノマー樹脂、テルペン樹脂、ロジン、フェノール変性テルペン樹脂、ポリアミド、ポリエステル、低分子ポリスチレン、マレイン酸性フェノール樹脂、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、塩素化パラフィン、石油樹脂、ペンタエリスリトール樹脂等単独又は混合して用いられる。また磁性粉はマグネタイト、 $Zn$ フェライト、 $Co$ マグネタイト等の金属酸化物

等従来より磁性材料として知られているものが用いられ、更に従来よりトナーに用いられている公知の染料顔料樹脂制御剤を適量添加してもよい。この磁性粉含有量はバインダー100重量部に対して、好ましくは20~60重量部が適当であり、40~60重量部が更に好ましい。トナー化した後本発明の特徴である $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体、 $TiO$ よりなるいずれかの微粉末を外添する外に、必要に応じてコロイダルシリカ、酸化セリウム等疏助性向上剤、研削剤を適宜混合してもよい。以下実施例により具体的に述べる。

#### 実施例1

ポリエチレンワックス(ヘキスト社製商品名PE130)100重量部  
磁性粉マグネタイト 50重量部

上記の混合物を150℃に加熱されたロールミルを用いて10分間混練し冷却後ジェットミルを用いて粉砕した後5~25 $\mu$ に分級しトナーを得た。次にこのトナー100重量部に対して、酸水性コロイダルシリカ(日本アエロゾル(株)商品名R972)0.6重量部、 $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体微

粉末(三菱金属製商品名P-25)1.2重量部をコーヒーマイル(栗田理化学工業製小型粉砕機)を用いて30秒間混合し現像剤を得た。次に電子複写機(キャノン製NP-120)に入れて環境試験を行なった。15℃10%及び35℃85%RHの雰囲気では $D_{max}$ 低下は認められず画像に“濃度のムラ”も生じなかった。

比較例として実施例1の $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体の微粉末を外添しない磁性現像剤を用いて実施例1と同様環境試験を行なったところ15℃10%で画像に“濃度のムラ”を生じた。

#### 実施例2

実施例1の $Ti_4O_{11}$ - $Ti_7O_{13}$ の混晶体微粉末を $TiO$ (三菱金属製商品名TCA-123)微粉末0.8部に変える以外実施例1と同様に処理を施した。この磁性現像剤を実施例1と同様環境試験を行なったところ15℃10%及び35℃85%RHの雰囲気では $D_{max}$ の低下及び画像の“濃度ムラ”の発生は認められなかった。

### 実施例 3

実施例 1 の  $Ti_4O_{11}-Ti_7O_{15}$  混晶粉末を  $TiO$  系（三菱金属製商品名 P-25）1.0 部に置き換える以外実施例 1 と同様に処理を施した。この磁性現像剤を実施例 1 と同様環境試験を行なったところ 15℃、10% 及び 35℃、85% RH の雰囲気では  $D_{max}$  の低下及び画像の濃度ムラの発生は認められなかった。

### 実施例 4




スチレン-メタクリル酸ブチル-無水マレイン酸樹脂 100 重量部 （旭光化学商品名ハイロス C-700）	
マグネタイト	50 重量部
荷電制御剤	2 重量部

上記の混合物を 160℃ に加熱されたロールミルを用いて 10 分間混練し冷却後ジェットミルを用いて粉砕した後 5～25 μ に分級しトナーを得た。次にこのトナー 100 重量部に対して疎水性コロイダルシリカ（日本アエロジル社商品名 R 972）0.3 重量部  $Ti_4O_{11}-Ti_7O_{15}$  混晶粉末 2 重量部をローバーミルを用いて 30 秒間混合して

特開昭 60-69660 (4)

現像剤を得た。次に電子複写機（キャノン製 NP 200J）に入れて環境試験を行なった。15℃、10% 及び 35℃、85% RH の雰囲気では  $D_{max}$  の低下は認められず画像に“濃度のムラ”も生じなかった。

比較例として実施例 4 の  $Ti_4O_{11}-Ti_7O_{15}$  の混晶粉末を外添しない磁性現像剤を用いて実施例 4 と同様環境試験を行なったところ 15℃、10% で画像に“濃度のムラ”を生じた。

代理人	谷 山 昭 雄	
	本 多 小 次	
	岸 田 正 行	
	新 部 興 治	